

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1'24:620.193

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ
НА НАНОСТРУКТУРУ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ОКСИДАМИ
СТАЛЕЙ МЕТОДАМИ АТОМНО-ЗОНДОВОЙ ТОМОГРАФИИ

© 2025 г. С. В. Рогожкин^{a, b, *}, А. В. Клауз^{a, b}, А. А. Халявина^{a, b}, А. А. Богачев^{a, b},
О. А. Разницын^{a, b}, А. А. Никитин^{a, b}, А. А. Лукьянчук^{a, b}, А. С. Щутов^{a, b}, А. Г. Залужный^{a, b}

^aНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”,
Каширское шоссе, 31, Москва, 115409 Россия

*e-mail: Sergey.Rogozhkin@itep.ru; SVRogozhkin@mephi.ru

Поступила в редакцию 24.09.2024 г.

После доработки 24.10.2024 г.

Принята к публикации 12.11.2024 г.

Методом атомно-зондовой томографии исследовалось влияние термического старения на наноструктуру трех дисперсно-упрочненных оксидами сталей с различными системами легирования: Eurofer ODS, 10Cr ODS и KP-3 ODS. Исследуемые стали выдерживались при 650°C в течение 500 и 1000 ч. Во всех состояниях обнаружены наноразмерные кластеры, обогащенные по Y, O и Cr, а также по V, Ti и Al в зависимости от системы легирования стали. Исследование наноструктуры сталей после термического старения в течение 500 ч во всех сталях показало значительный рост объемной плотности кластеров, в то время как после 1000 ч старения их объемная плотность (число кластеров в единице объема) уменьшалась в Eurofer ODS и 10Cr ODS, или сохранялась на том же уровне в KP-3 ODS. После 500 ч старения наблюдается сохранение (10Cr ODS, KP-3 ODS) или увеличение (Eurofer ODS) среднего размера кластеров, а при 1000 ч средний размер сохранялся в Eurofer ODS и 10Cr ODS или испытывал небольшое уменьшение в KP-3 ODS. Анализ изменения наноструктуры показал сначала рост объемной плотности кластеров (при сохранении или росте среднего размера) во всех сталях при длительности старения до 500 ч, соответствующий стадии зарождения новых кластеров. После старения в течение 1000 ч обнаружено уменьшение объемной плотности, что соответствует стадии коалесценции. Данные закономерности также подтверждаются анализом изменения концентрации химических элементов в матрице.

Ключевые слова: кластеры, атомно-зондовая томография, дисперсно-упрочненная оксидами сталь, термическое старение

DOI: 10.31857/S0015323025010073, **EDN:** BZSJGJ

ВВЕДЕНИЕ

Дисперсно-упрочненные оксидами (ДУО) сплавы и стали демонстрируют превосходную высокотемпературную прочность при растяжении и сопротивление ползучести по сравнению с традиционными сталями [1–3]. Данный фактор делает ДУО стали крайне привлекательными для применения как при повышенных термических нагрузках (например, в качестве материалов турбин двигателей [4]), так и при комбинированных термических и радиационных воздействиях (в качестве материалов перспективных ядерных и термоядерных энергетических установок [5, 6]). Повышенные характеристики жаропрочности и

радиационной стойкости ДУО сталей обеспечиваются наличием в их структуре большого числа равномерно распределенных оксидных частиц [4, 7, 8]. Учитывая эту особенность, важным является исследование стабильности дисперсных включений в условиях, характерных для эксплуатации.

В результате комплементарных исследований методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомно-зондовой томографии (АЗТ), малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) установлено, что в матрице ДУО сталей присутствуют не только мелкие оксидные частицы (<10 нм), но и наноразмерные кластеры

(< 4 нм) [9–14]. Хотя кластеры вносят малый вклад (относительно оксидных частиц) в механические свойства ДУО-сплавов в исходном состоянии [15, 16], они могут выступать в роли центров зарождения оксидных частиц [17, 18], что важно для общей стабильности наноструктуры ДУО-материалов в условиях эксплуатации. При этом установлено, что в процессе облучения под влиянием термически- и радиационно-индуцированной диффузии происходит взаимодействие оксидов и кластеров, приводящее к зарождению мелких оксидов из кластеров и тем самым к стабилизации подсистемы оксидов [19, 20]. Таким образом, кластеры играют ключевую роль в сохранении свойств ДУО-сталей в условиях радиационных нагрузок. Стоит отметить, что исследования влияния облучения, как правило, проводятся при температурах в пределах $\sim 500^\circ\text{C}$ (см. напр. [19, 20]), что ниже верхней границы предполагаемого температурного интервала эксплуатации ДУО-сталей в перспективных ядерных приложениях, где предполагается эксплуатация вплоть до температур 650 – 700°C [21–23]. С учетом важности влияния кластеров на стабильность всей системы ДУО-материала необходимо рассмотреть влияние повышенных температур на свойства материала.

Цель настоящей работы – применение атомно-зондовой томографии для анализа поведения ДУО-сталей при термическом старении. Для исследования выбрана температура 650°C , отвечающая верхнему диапазону температур применения ДУО-сталей в перспективных ядерных энергетических установках.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуются материалы, разработанные в Технологическом институте Карлсруэ (KIT, Германия) – Eurofer ODS [24, 25], Киотском университете (Япония) – KP-3 ODS [26, 27] и Корейском институте атомной энергии (KAERI, Республика Корея) – 10Cr ODS [28, 29]. Все ДУО-стали были получены путем механического легирования металлических порошков и порошка Y_2O_3 . Номинальные составы изучаемых ДУО-сталей представлены в табл. 1.

Сталь Eurofer ODS легирована V, 10Cr ODS содержит V и Ti, а сталь KP-3 ODS легирована Ti и Al. Содержание иттрия находится во всех сталях в диапазоне 0.13–0.17 ат.%, в то время как

содержание кислорода представлено в достаточно широком диапазоне от 0.17 до 0.37 ат.-%.

Исходные состояния данных материалов уже были ранее исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии и атомно-зондовой томографии [30]. В настоящей работе представлены расширенные АЗТ-данные исходных состояний исследуемых сталей, обеспечивающие улучшенную статистику детектированных событий.

Для исследования термической стабильности образцы исследуемых ДУО-сталей были состяны в высокотемпературной электровакуумной печи TVF-1200X. Время нагрева от комнатной температуры (21°C) до 650°C составляло 90 минут. Образцы находились при 650°C в течение 500 и 1000 ч в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ Торр. После остановки нагрева время остывания в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ Торр составляло 6 ч.

Исследование наноразмерных преципитатов в материалах проводилось методом атомно-зондовой томографии (АЗТ) с пикосекундным лазерным испарением микроскопах ПАЗЛ-3Д и АТЛАЗ [31]. Низкая температура (40–50 К) в сочетании со сверхвысоким вакуумом и высокой энергией лазера (0.1–1.2 мкДж) обеспечили снижение фоновых шумов. Лазерный источник подавал импульсы длительностью 10 пс на длине волн 355 нм (ПАЗЛ-3Д) и 532 нм (АТЛАЗ) с частотой 100 кГц [32]. Испарение составляло от 5 до 50 атомов на 1000 лазерных импульсов, а мощность лазера подбиралась таким образом, чтобы отношение ионов $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^+$ находилось в диапазоне от 100 до 1000 относительных единиц.

Для подготовки образцов для атомной зондовой томографии из исходных заготовок вырезались штабики размером $0.3 \times 0.3 \times 10$ мм³. Дальнейшее утонение образцов проводилось стандартными методами электрохимического полирования для формирования кончика образца с радиусом закругления 15–50 нм. Качество полученных образцов контролировалось на просвечивающем электронном микроскопе JEOL 1200 EX.

Анализ АЗТ-данных включал идентификацию масс-спектра, реконструкцию и анализ трехмерного распределения химических элементов в образцах с использованием программного обеспечения KVANTM-3D [33]. Для каждого состояния было получено не менее двух объемов с размерами $30 \times 30 \times 500$ нм³.

Таблица 1. Химический состав исследуемых ДУО сталей, ат.-% (баланс по Fe)

Материал	Mo	Al	Ni	Mn	Cr	W	Y	O	Ti	V	C	N	Ar	Si
Eurofer ODS	–	–	0.02	0.39	9.81	0.34	0.13	0.34	–	0.22	0.40	0.21	–	0.06
10Cr ODS	0.57	–	–	0.50	10.64	–	0.17	0.17	0.29	0.11	0.60	0.02	0.01	–
KP-3 ODS	–	6.40	–	–	13.82	0.55	0.16	0.37	0.18	–	0.21	–	–	–

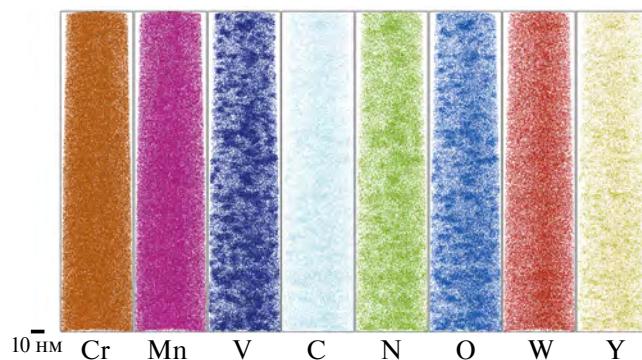


Рис. 1. Атомные карты распределения химических элементов в исследованном объеме стали Eurofer ODS после старения при 650°C в течение 500 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ

АЭТ-анализ исходного состояния ДУО-сталей выявил существенное число нанокластеров, имеющих размер в диапазоне 2–4 нм, обогащенных по Cr, Y, O, а также по Ti, V и Al, в зависимости от системы легирования [30]. В стали Eurofer ODS, не содержащей Ti, в кластерах присутствует значительное количество ванадия. В стали 10Cr ODS, содержащей V и Ti в сравнительно близких концентрациях, кластеры преимущественно обогащены по Ti. В стали KP-3 ODS, содержащей в ~30 раз больше Al по сравнению с Ti, кластеры тем не менее преимущественно обогащены по Ti.

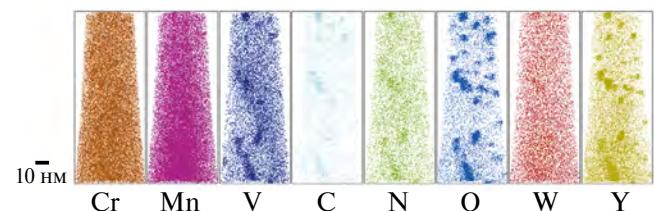


Рис. 2. Атомные карты распределения химических элементов в исследованном объеме стали Eurofer ODS после старения при 650°C в течение 1000 ч.

После проведенного термического старения при 650°C в ДУО-стали были обнаружены кластеры, обогащенные по тем же элементам, что и кластеры в исходных состояниях. При этом при старении в течение 500 ч в Eurofer ODS средний размер кластеров увеличивается в 2 раза до 4 ± 1 нм, а их объемная плотность вырастает в 1.5 раза до $48 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$. При термическом старении в течение 1000 ч средний размер кластеров сохраняется, а объемная плотность уменьшается в 1.3 раза до $37 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$. Атомные карты распределения химических элементов в исследованном объеме стали Eurofer ODS после термического старения представлены на рис. 1, 2, распределения кластеров по размеру (нормированные на объемную плотность) – на рис. 3. Также на рис. 3 для сравнения представлено распределение кластеров по размеру в исходном состоянии.

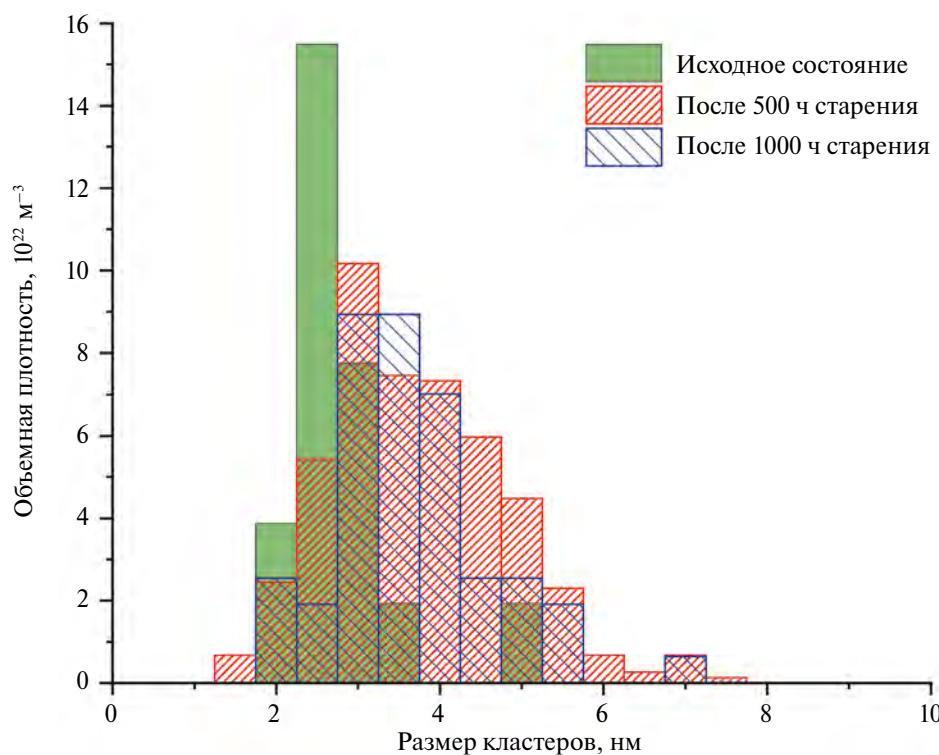


Рис. 3. Распределения кластеров по размеру в стали Eurofer ODS в исходном состоянии, после термического старения при 650°C в течение 500 ч и 1000 ч.



Рис. 4. Атомные карты распределения химических элементов в исследованном объеме стали 10Cr ODS после старения при 650°C в течение 500 ч.

При термическом старении в течение 500 ч при 650°C в 10Cr ODS средний размер кластеров сохраняется (4 ± 1 нм), при этом их объемная плотность вырастает в 1.3 раза до $21 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$. При термическом старении в течение 1000 ч средний размер кластеров сохраняется, а объемная плотность уменьшается до значения, полученного в исходном состоянии (в пределах разброса). Атомные карты распределения химических элементов в стали 10Cr ODS после термического старения представлены на рис. 4–5, распределения кластеров по размеру – на рис. 6. Для сравнения также на рис. 6 представлено

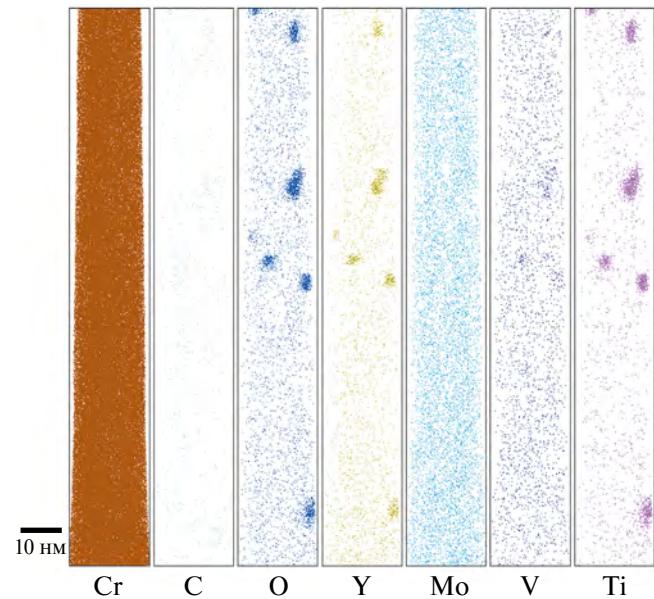


Рис. 5. Атомные карты распределения химических элементов в исследованном объеме стали 10Cr ODS после старения при 650°C в течение 1000 ч.

распределение кластеров по размеру в исходном состоянии.

При термическом старении в течение 500 ч при 650°C в KP-3 ODS средний размер кластеров сохраняется в пределах 4 ± 1 нм, при этом их объемная плотность вырастает в 1.3 раза до $60 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$. При термическом старении в течение 1000 ч средний размер кластеров уменьшается до 3 ± 1 нм, а объемная плотность незначительно увеличивается до $62 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ (в пределах разброса). Атомные карты распределения химических элементов в стали KP-3 ODS после термического старения представлены на рис. 7, 8, распределения кластеров по размеру, в том числе в исходном состоянии, – на рис. 9.

В табл. 2 представлено сравнение количественных характеристик кластеров в исходном состоянии и после термического старения при 650°C до 500 ч и 1000 ч. Подробное сравнение обогащения кластеров (разница между

Таблица 2. Характерные размеры и объемная плотность кластеров, обнаруженных с помощью АЗТ в ДУО-сталих после термического старения при 650°C в течение 500 и 1000 ч (приведены среднеквадратичные отклонения, в объемной плотности указана статистическая ошибка, определяемая числом обнаруженных кластеров)

Материал	Тип кластеров	Средний размер кластеров, нм			Объемная плотность кластеров, 10^{22} м^{-3}		
		Исходное состояние	650°C, 500 ч	650°C, 1000 ч	Исходное состояние	650°C, 500 ч	650°C, 1000 ч
Eurofer ODS	Cr–Y–O–V	2 ± 1	4 ± 1	4 ± 1	32 ± 5	48 ± 3	37 ± 5
10Cr ODS	Cr–Y–O–Ti	4 ± 1	4 ± 1	4 ± 1	16 ± 2	21 ± 2	15 ± 2
KP-3 ODS	Cr–Y–O–Ti–Al	4 ± 1	4 ± 1	3 ± 1	45 ± 4	60 ± 3	62 ± 5

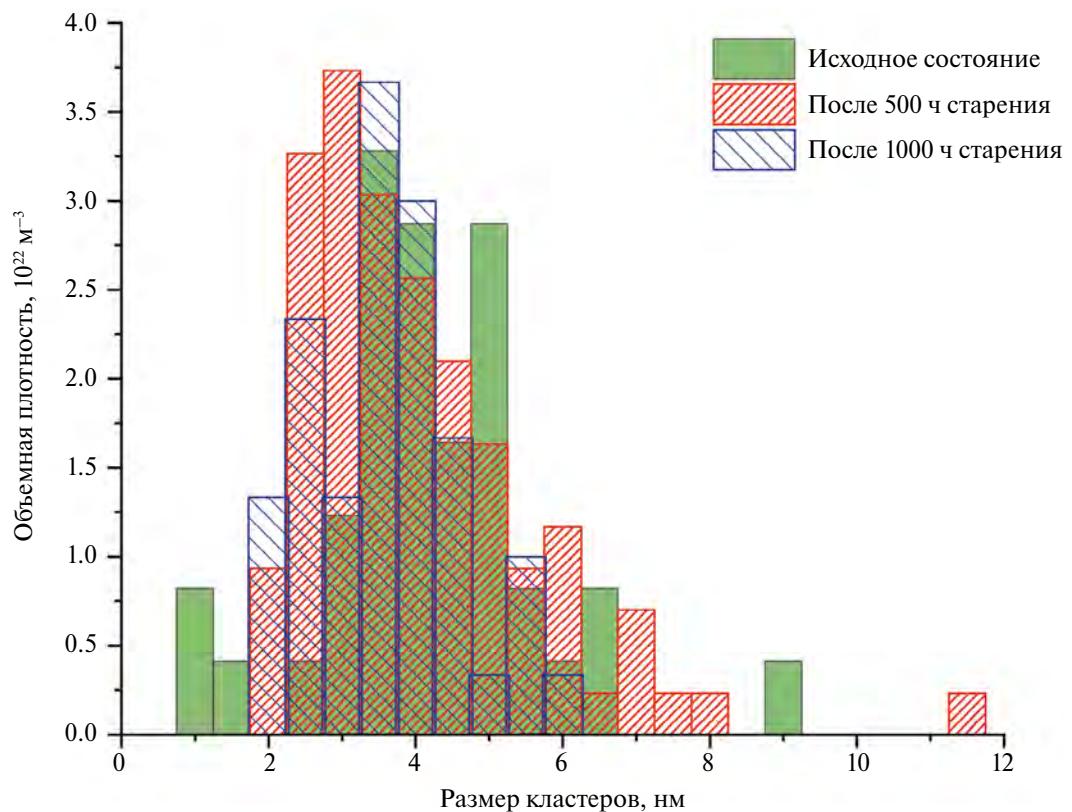


Рис. 6. Распределения кластеров по размеру в стали 10Cr ODS в исходном состоянии, после термического старения при 650°C в течение 500 ч и 1000 ч.

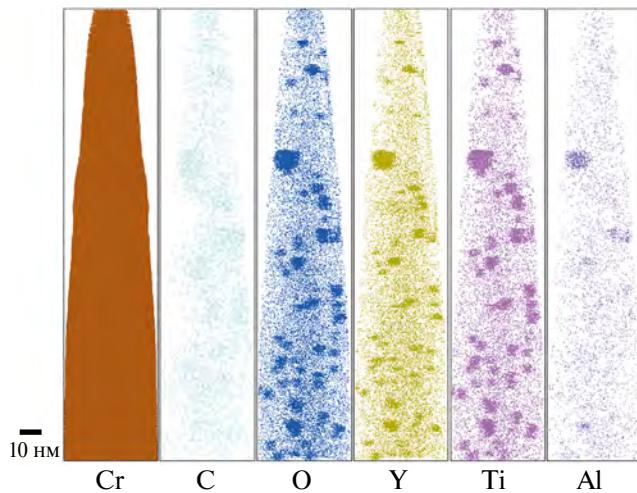


Рис. 7. Атомные карты распределения химических элементов в исследованном объеме стали KP-3 ODS после старения при 650°C в течение 500 ч.

концентрацией элемента в кластерах и его концентрацией в матрице), а также состава матрицы до и после термического старения представлены в табл. 3 и 4 соответственно. Отрицательное обогащение в табл. 3 отвечает меньшему содержанию элемента в кластерах в сравнении с его



Рис. 8. Атомные карты распределения химических элементов в исследованном объеме стали KP-3 ODS после старения при 650°C в течение 1000 ч.

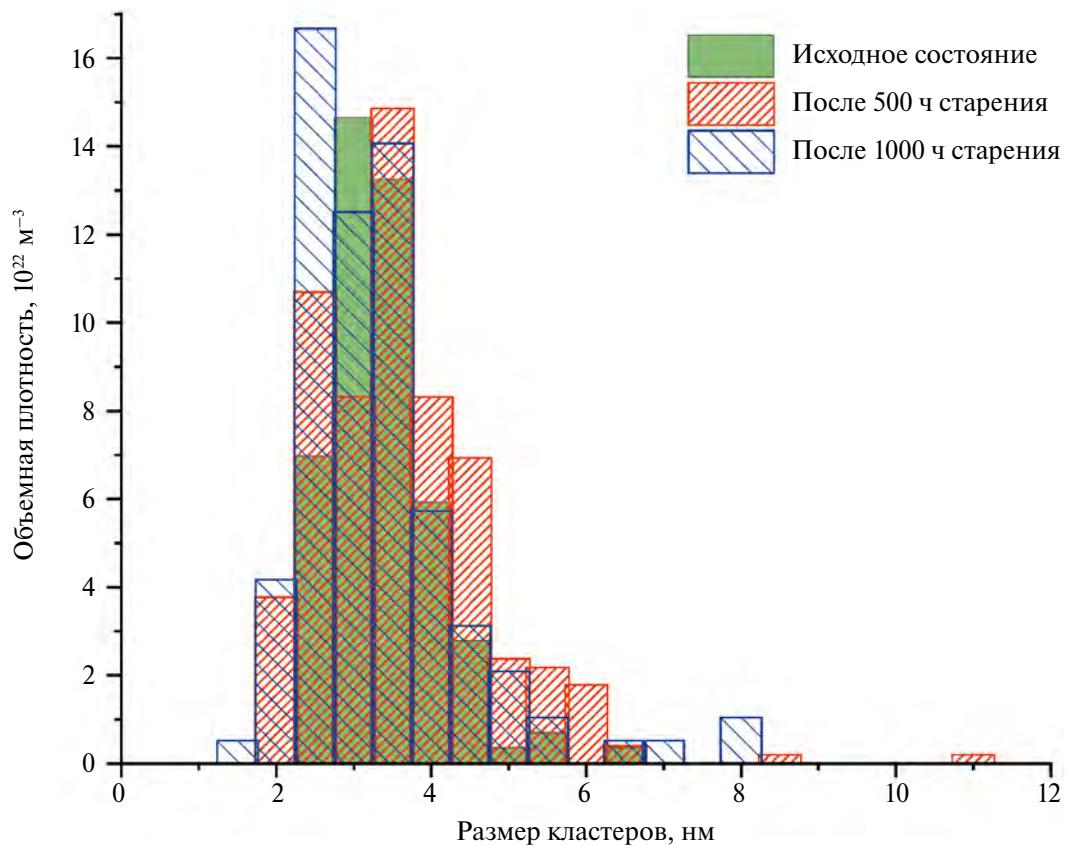


Рис. 9. Распределения кластеров по размеру в стали KP-3 ODS в исходном состоянии, после термического старения при 650°C в течение 500 ч и 1000 ч.

Таблица 3. Обогащение кластеров в исследуемых ДУО-сталих в исходном состоянии и после термического старения при 650°C в течение 500 и 1000 ч, ат.-% (приведены среднеквадратичные отклонения)

Материал	Eurofer ODS			10Cr ODS			KP-3 ODS		
	Состояние	Исходное	500 ч	1000 ч	Исходное	500 ч	1000 ч	Исходное	500 ч
Элемент	Исходное	500 ч	1000 ч	Исходное	500 ч	1000 ч	Исходное	500 ч	1000 ч
Fe	—43 ± 6	—36 ± 3	—29 ± 10	—22 ± 11	—36 ± 11	—24 ± 6	—20 ± 5	—24 ± 7	—31 ± 5
Cr	10 ± 1	6 ± 3	7 ± 4	4 ± 2	4 ± 2	3 ± 2	3 ± 2	3 ± 2	7 ± 3
Y	12 ± 3	4 ± 2	4 ± 1	3 ± 2	3 ± 1	3 ± 2	2 ± 1	4 ± 1	4 ± 2
O	11 ± 2	9 ± 1	7 ± 1	7 ± 4	16 ± 4	9 ± 3	8 ± 2	12 ± 1	12 ± 2
Ti	—	—	—	6 ± 3	10 ± 4	8 ± 3	7 ± 2	9 ± 1	7 ± 3
V	8 ± 2	13 ± 5	7 ± 5	0.8 ± 0.4	1 ± 1	0.6 ± 0.4	—	—	—
Al	—	—	—	—	—	—	0.2 ± 0.2	0.3 ± 0.1	0.8 ± 0.8

содержанием в матрице. В Eurofer ODS, с увеличением времени термического старения, концентрация O и Y в матрице и обогащение в кластерах уменьшается. В 10Cr ODS концентрация O, Y и Ti в матрице с увеличением времени старения уменьшается, а в кластерах обогащение возрастает только по O и Ti. В KP-3 ODS при старении концентрация O, Y и Ti в матрице возрастает, а в кластерах возрастает обогащение только по O и Y.

ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование методом АЗТ показало наличие существенных изменений в подсистеме кластеров в процессе термического старения. Изменение среднего размера и объемных плотностей кластеров при увеличении времени термического старения от исходного состояния до 1000 ч при 650°C представлены на рис. 10 и 11 соответственно. В Eurofer ODS наблюдается

Таблица 4. Средние концентрации химических элементов в матрице до и после термического старения при 650°C в течение 500 и 1000 ч, ат.-% (приведены среднеквадратичные отклонения)

Материал	Eurofer ODS			10Cr ODS			KP-3 ODS			
	Состояние	Исходное	500 ч	1000 ч	Исходное	500 ч	1000 ч	Исходное	500 ч	1000 ч
Элемент										
Fe		89 ± 5	90 ± 1	91 ± 1	90 ± 1	91 ± 2	92 ± 1	82 ± 2	84 ± 1	86 ± 1
Cr		10 ± 1	9 ± 2	9 ± 1	8 ± 1	8 ± 1	7 ± 1	17 ± 2	15 ± 1	14 ± 1
Y		0.1 ± 0.1	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.2 ± 0.1	0.07 ± 0.07	0.04 ± 0.01	0.02 ± 0.02	0.07 ± 0.01	0.05 ± 0.04
O		0.3 ± 0.1	0.1 ± 0.1	0.04 ± 0.01	0.1 ± 0.1	0.2 ± 0.2	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.1 ± 0.1	0.2 ± 0.1
Ti		—	—	—	0.07 ± 0.01	0.06 ± 0.06	0.02 ± 0.02	0.01 ± 0.01	0.07 ± 0.06	0.07 ± 0.01
V		0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.1	—	—	—	—	—
C		—	0.06 ± 0.01	0.04 ± 0.02	0.02 ± 0.01	0.05 ± 0.03	0.1 ± 0.1	0.05 ± 0.03	0.02 ± 0.01	0.1 ± 0.1
N		—	0.07 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	—	—	—
Mn		0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.3 ± 0.3	0.4 ± 0.1	—	—	—
Mo		—	—	—	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.2	0.2 ± 0.1	—	—	—
W		0.3 ± 0.1	0.03 ± 0.01	0.05 ± 0.02	—	—	—	0.3 ± 0.1	0.04 ± 0.01	0.1 ± 0.1
Al		—	—	—	—	—	—	0.06 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.06 ± 0.01

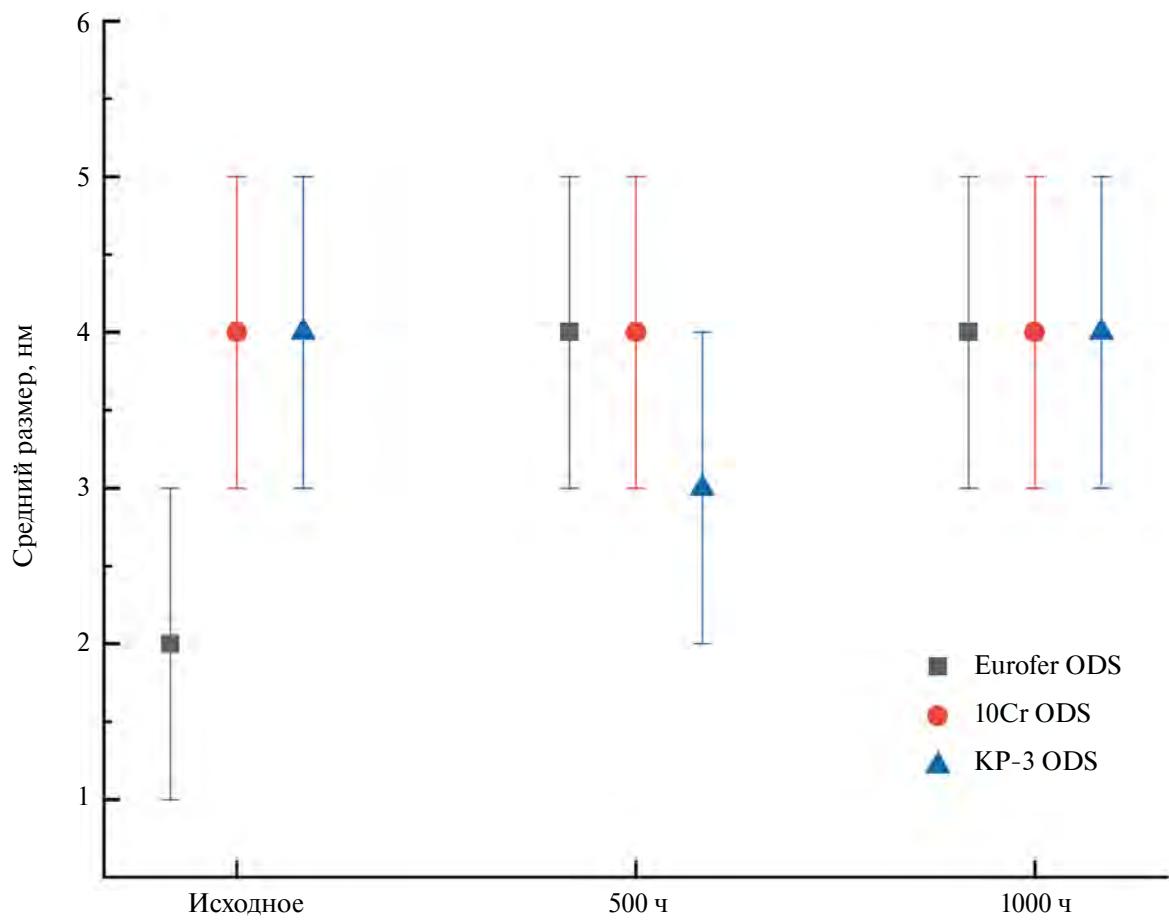


Рис. 10. Зависимость среднего размера кластеров от степени термического старения.

(рис. 10) заметный рост среднего размера кластеров с 2 ± 1 до 4 ± 1 нм при старении в течение 500 ч, а затем сохранение размера до конца

термического старения, в 10Cr ODS размер сохраняется $\sim 4 \pm 1$ нм во всем диапазоне времен старения, в то время как в KP-3 ODS средний

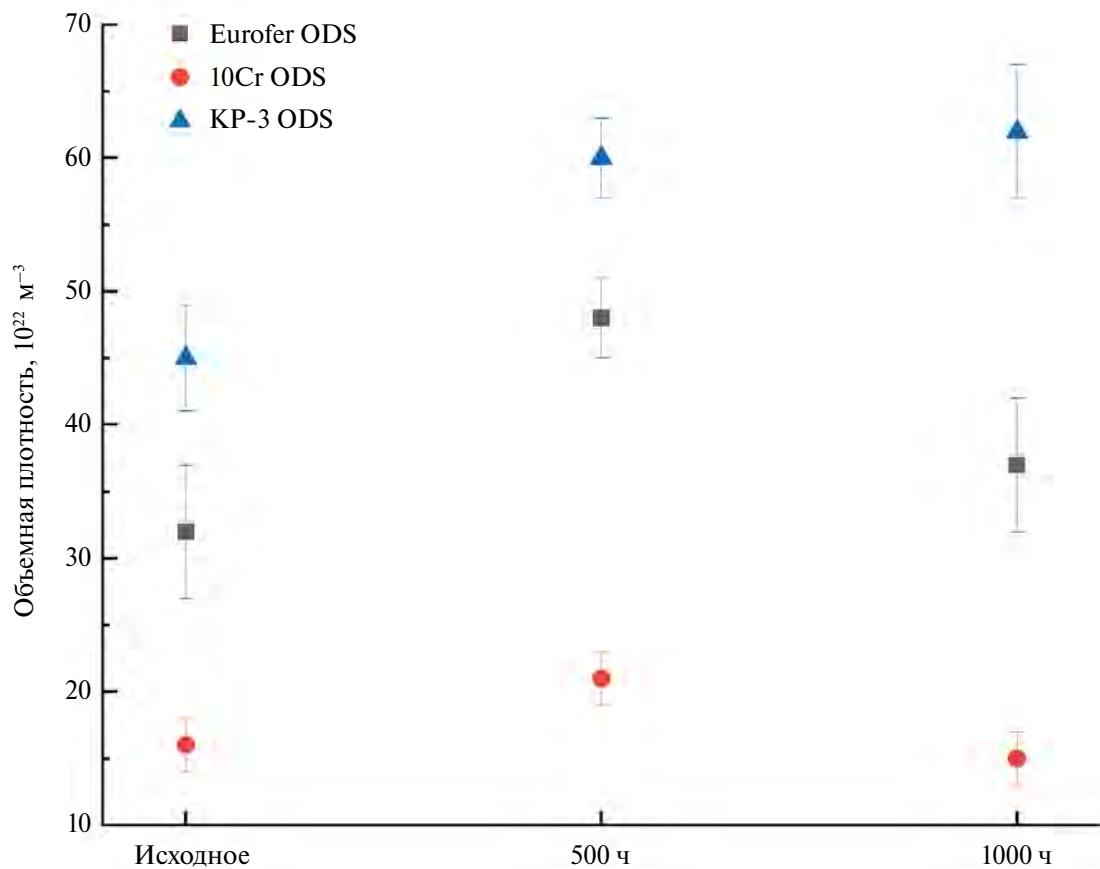


Рис. 11. Зависимость объемной плотности кластеров от степени термического старения.

размер стабилен ($\sim 4 \pm 1 \text{ нм}$) до 500 ч и немного уменьшается ($\text{до } 3 \pm 1$) при увеличении времени старения до 1000 ч. При этом стоит отметить, что во всех трех сталях при достижении 1000 ч старения (рис. 3, 6 и 9) больше не наблюдаются крупные кластеры ($> 6\text{--}9 \text{ нм}$), которые все еще присутствовали после 500 ч.

Основываясь на изменениях количественных и качественных характеристик кластеров и концентраций химических элементов в матрице исследованных ДУО-стали (табл. 2 и 4), можно сделать выводы относительно природы изменений в подсистеме кластеров. Для этого проведем оценку объема материала, заключенного в кластеры, $4/3\pi R^3 \times N$, где R и N – радиус и объемная плотность кластеров соответственно. В результате старения при 650°C , 500 ч в Eurofer ODS объем материала в кластерах существенно возрастает в сравнении с исходным состоянием, что также сопровождается характерным уменьшением количества Y и O в матрице, отвечающим стадии зарождения и роста кластеров из пересыщенного раствора матрицы. Аналогично в 10Cr ODS наблюдается рост общего объема кластеров при уменьшении содержания Y и Ti в матрице, что соответствует тенденции,

характерной для стадии зарождения и роста кластеров. В KP-3 ODS также наблюдается увеличение суммарного объема кластеров, но при этом происходит увеличение содержания Y, O и Ti в матрице, что возможно, когда, помимо зарождения и роста кластеров, происходит выделение указанных элементов за счет растворения оксидных частиц. После старения в течение 1000 ч в Eurofer ODS, 10Cr ODS и KP-3 ODS наблюдается снижение объема кластеров в сравнении с 500 ч при дальнейшем уменьшении содержания соответствующих элементов в матрице. Уменьшение объема кластеров при увеличении времени старения от 500 до 1000 ч предположительно связано с трансформацией крупных кластеров в оксидные частицы.

Согласно результатам моделирования, выполненного в работе [34], критический радиус зарождения для кластеров типа Y–O и Y–Ti–O находится в пределах 2 нм. После чего, согласно [35], активную роль играет коалесценция (или Ostwald ripening в англоязычной литературе) [1, 8, 13, 36]. Данная закономерность полностью согласуется с результатами, полученными в настоящей работе для сталей Eurofer ODS и 10Cr ODS. В Eurofer ODS (кластеры Y–O)

после старения в течение 500 ч при 650°C наблюдается резкое увеличение среднего размера (до 4 ± 1 нм) и объемной плотности кластеров (в 1.5 раза), что соответствует стадии зарождения, а при старении в течение 1000 ч сохраняется средний размер при уменьшении объемной плотности (в 1.3 раза), что указывает на переход более крупных кластеров в оксидные частицы. В 10Cr ODS средний размер Y–Ti–O кластеров стабилен (4 ± 1 нм), в то время как объемная плотность сначала увеличивается (в 1.3 раза при 500 ч), а затем уменьшается (в 1.3 раза при 1000 ч), что также хорошо описывается моделью, включающей стадии зарождения, роста и последующей коалесценции [34, 35]. Поведение стали KP-3 ODS отличается: при 500 ч старения среднее значение размера сохраняется в пределах 4 ± 1 нм при увеличении объемной плотности (в 1.3 раза), но затем при 1000 ч уменьшается до (3 ± 1 нм) с сохранением объемной плотности. Данное изменение предположительно связано с преобразованием более крупных кластеров в оксиды. Проверка этого утверждения требует дополнительных исследования методом ПЭМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование методами атомно-зондовой томографии перестройкиnanoструктуры дисперсно-упрочненных оксидами сталей Eurofer ODS, 10Cr ODS и KP-3 ODS с различными системами легирования в результате термического старения при 650°C в течение 500 и 1000 ч.

После старения ДУО-сталей в течение 500 ч обнаружены: кластеры Cr–Y–O с размерами ~ 4 нм и объемной плотностью $\sim 48 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ в Eurofer ODS, кластеры Cr–Y–O–Ti со средним размером ~ 4 нм и объемной плотностью $21 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ в стали 10Cr ODS и кластеры Cr–Y–O–Ti размерами ~ 4 нм и объемной плотностью $60 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ в стали KP-3 ODS. После старения в течение 1000 ч тип кластеров не изменился, а их характеристики со-ставили: средний размер ~ 4 нм и объемная плотность $\sim 37 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ в Eurofer ODS, размер ~ 4 нм и объемная плотность $15 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ в стали 10Cr ODS, и размер ~ 3 нм и объемная плотность $62 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ в стали KP-3 ODS.

Сравнение полученных данных после термического старения с данными для исходного состояния демонстрирует во всех сталях рост объемной плотности кластеров (при сохранении или росте их среднего размера) при старении в течение 500 ч, соответствующий стадии зарождения кластеров. В то время как после старения в течение 1000 ч обнаружено уменьшение объемной плотности, что соответствует стадии

коалесценции. Данные закономерности также подтверждаются анализом изменения концентрации химических элементов в матрице.

Изменение объемной плотности, средних размеров и химического состава кластеров, а также матрицы указывает на существенное взаимодействие кластеров с другой фазой в условиях термического старения при 650°C до 1000 ч. В роли этой фазы могут выступать оксидные частицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075–15–2021–1352). Томографический атомно-зондовый анализ выполнен на оборудовании Центра коллективного пользования КАМИКС (<http://kamiks.itep.ru/>) НИЦ “Курчатовский институт”.

Авторы благодарят доктора П. Владимирова из Института технологий Карлсруэ (Германия), профессора А. Кимуру из Университета Киото (Япония) и доктора Т.К. Ким из Корейского исследовательского института атомной энергии (Республика Корея) за предоставленные образцы ДУО сталей.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klueh R.L., Shingledecker J.P., Swindeman R.W., Hoezler D.T. Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys // J. Nuclear Mater. 2005. V. 341. P. 103–114.
2. Schneibel J.H., Liu C.T., Miller M.K., Mills M.J., Sarrosi P., Heilmair M., Sturm D. Ultrafine-grained nanocluster-strengthened alloys with unusually high creep strength // Scripta Mater. 2009. V. 61. № 8. P. 793–796.
3. Odette G.R. On the status and prospects for nanostructured ferritic alloys for nuclear fission and fusion application with emphasis on the underlying science // Scripta Mater. 2018. V. 143. P. 142–148.
4. Beatty T.G., Millan P.P. Progress in the Utilization of an Oxide-Dispersion-Strengthened Alloy for Small Engine Turbine Blades // Aerospace Congress and Exposition. 1984. P. 841512.
5. Toloczko M.B., Gelles D.S., Garner F.A., Kurtz R.J., Abe K. Irradiation creep and swelling from 400 to 600 °C of the oxide dispersion strengthened ferritic alloy MA957 // J. Nuclear Mater. 2004. V. 329–333. P. 352–355.
6. Pint B.A., Dryepondt S., Unocic K.A., Hoezler D.T. Development of ODS FeCrAl for Compatibility in Fusion and Fission Energy Applications // JOM. 2014. V. 66. № 12. P. 2458–2466.
7. Ukai S., Fujiwara M. Perspective of ODS alloys application in nuclear environments // J. Nuclear Mater. 2002. V. 307–311. P. 749–757.

8. *Li Y., Nagasaka T., Muroga T., Kimura A., Ukai S.* High-temperature mechanical properties and microstructure of 9Cr oxide dispersion strengthened steel compared with RAFMs // *Fusion Eng. Design*. 2011. V. 86. № 9–11. P. 2495–2499.
9. *Certain A., Kuchibhatla S., Shutthanandan V., Hoelzer D.T., Allen T.R.* Radiation stability of nanoclusters in nano-structured oxide dispersion strengthened (ODS) steels // *J. Nuclear Mater.* 2013. V. 434. № 1–3. P. 311–321.
10. *He J., Wan F., Sridharan K., Allen T.R., Certain A., Shutthanandan V., Wu Y.Q.* Stability of nanoclusters in 14YWT oxide dispersion strengthened steel under heavy ion-irradiation by atom probe tomography // *J. Nuclear Mater.* 2014. V. 455. № 1–3. P. 41–45.
11. *Yano K.H., Swenson M.J., Wu Y., Wharry J.P.* TEM in situ micropillar compression tests of ion irradiated oxide dispersion strengthened alloy // *J. Nuclear Mater.* 2017. V. 483. P. 107–120.
12. *Lescoat M.-L., Ribis J., Chen Y., Marquis E.A., Bordes E., Trocellier P., Serruys Y., Gentils A., Kaïtasov O., de Carlan Y., Legris A.* Radiation-induced Ostwald ripening in oxide dispersion strengthened ferritic steels irradiated at high ion dose // *Acta Mater.* 2014. V. 78. P. 328–340.
13. *Rogozhkin S.V., Klauz A.V., Ke Y., Almásy L., Nikitin A.A., Khomich A.A., Bogachev A.A., Gorshkova Y.E., Bokuchava G.D., Kopitsa G.P., Sun L.* Study of Precipitates in Oxide Dispersion-Strengthened Steels by SANS, TEM, and APT // *Nanomaterials*. 2024. V. 14. № 2. P. 194.
14. *Рогожкин С.В., Алеев А.А., Залужный А.Г., Искандаров Н.А., Никитин А.А., Владимиров Р., Lindau R., Moslang A.* Томографическое атомно-зондовое исследование наномасштабных особенностей дисперсно-упрочненной стали ODS EUROFER в исходном состоянии и после облучения нейтронами // ФММ. 2012. Т. 113. № 1. С. 104–104.
15. *Gil E., Ordás N., García-Rosales C., Iturriza I.* Microstructural characterization of ODS ferritic steels at different processing stages // *Fusion Eng. Design*. 2015. V. 98–99. P. 1973–1977.
16. *Swenson M.J., Dolph C.K., Wharry J.P.* The effects of oxide evolution on mechanical properties in proton- and neutron-irradiated Fe-9%Cr ODS steel // *Journal of Nuclear Materials*. 2016. V. 479. P. 426–435.
17. *Deschamps A., De Geuser F., Malaplate J., Sornin D.* When do oxide precipitates form during consolidation of oxide dispersion strengthened steels? // *J. Nuclear Mater.* 2016. V. 482. P. 83–87.
18. *Dawson K., Haigh S.J., Tatlock G.J., Jones A.R.* Nano-particle precipitation in mechanically alloyed and annealed precursor powders of legacy PM2000 ODS alloy // *J. Nuclear Mater.* 2015. V. 464. P. 200–209.
19. *Rogozhkin S.V., Klauz A.V., Bogachev A.A., Khomich A.A., Fedin P.A., Raznitsyn O.A.* Comprehensive Study of the Impact of Iron-Ion Irradiation at 500°C on the Nanostructure of Oxide Dispersion-Strengthened Steels // *J. of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2023. V. 17. № S1. P. S289–S299.
20. *Рогожкин С.В., Клауз А.В., Богачев А.А., Хомич А.А., Федин П.А., Разницын О.А.* Влияние облучения ионами Fe на наноструктуру дисперсно-упрочненных оксидами сталей при 500°C // Ядерная физика и инжиниринг. 2022. Т. 13. № 6. С. 535–544.
21. *Murty K.L., Charit I.* Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: Challenges and opportunities // *J. Nuclear Mater.* 2008. V. 383. Structural materials for Gen-IV nuclear reactors. № 1–2. P. 189–195.
22. *Zinkle S.J., Boutard J.L., Hoelzer D.T., Kimura A., Lindau R., Odette G.R., Rieth M., Tan L., Tanigawa H.* Development of next generation tempered and ODS reduced activation ferritic/martensitic steels for fusion energy applications // *Nuclear Fusion*. 2017. V. 57. № 9. P. 092005.
23. *Zinkle S.J., Snead L.L.* Designing Radiation Resistance in Materials for Fusion Energy // *Annual Rev. Mater. Research*. 2014. V. 44. № 1. P. 241–267.
24. *Lindau R., Möslang A., Schirra M., Schlossmacher P., Klimenkov M.* Mechanical and microstructural properties of a hipped RAFM ODS-steel // *J. Nuclear Mater.* 2002. V. 307–311. P. 769–772.
25. *Lindau R., Möslang A., Rieth M., Klimiankou M., Materna-Morris E., Alamo A., Tavassoli A.-A.F., Cayron C., Lancha A.-M., Fernandez P., Baluc N., Schäublin R., Diegele E., Filacchioni G., Rensman J.W., Schaaf B. v. d., Lucon E., Dietz W.* Present development status of EUROFER and ODS-EUROFER for application in blanket concepts // *Fusion Eng. Design*. 2005. V. 75–79. P. 989–996.
26. *Kimura A.* Irradiation tolerance and ion irradiation effects on nano-oxide dispersion strengthened steels / in the frameworks of Coordinated Research Project 'Accelerator Simulation and Theoretical Modelling of Radiation Effects in Structural Materials'. Vienna: International Atomic Energy Agency. Vienna, 2018.
27. *Kimura A., Kasada R., Iwata N., Kishimoto H., Zhang C.H., Isselin J., Dou P., Lee J.H., Muthukumar N., Okuda T., Inoue M., Ukai S., Ohnuki S., Fujisawa T., Abe T.F.* Development of Al added high-Cr ODS steels for fuel cladding of next generation nuclear systems // *J. Nuclear Mater.* 2011. V. 417. № 1–3. P. 176–179.
28. *Noh S., Choi B.-K., Han C.-H., Kang S.H., Jang J., Jeong Y.-H., Kim T.K.* Effects of heat treatments on microstructures and mechanical properties of dual phase ods steels for high temperature strength // *Nuclear Eng. Technology*. 2013. V. 45. № 6. P. 821–826.
29. *Jeong Y.H., Kim W.J., Kim D.J., Jang J., Kang S.H., Chun Y.-B., Kim T.K.* Development of Advanced Structural Materials for Future Nuclear Systems in Korea // *Procedia Eng.* 2014. V. 86. P. 1–7.
30. *Рогожкин С.В., Хомич А.А., Богачев А.А., Никитин А.А., Лукьянчук А.А., Разницын О.А., Шутов А.С., Васильев А.Л., Пресняков М.Ю.* Детальный анализ наноструктуры дисперсно-упрочненных оксидами сталей—перспективных материалов ядерных

- реакторов // Ядерная физика и инжиниринг. 2020. Т. 11. № 1. С. 22–31.
31. Лукьянчук А.А., Разницын О.А., Шутов А.С., Алеев А.А., Клауз А.В., Бутов Н.А., Руцкой Б.В., Рогожкин С.В. Влияние типа и конфигурации установки атомно-зондовой томографии с лазерным испарением на точность восстановления данных // Ядерная физика и инжиниринг. 2022. Т. 13. № 4. С. 344–350.
 32. Разницын О.А., Лукьянчук А.А., Шутов А.С., Рогожкин С.В., Алеев А.А. Оптимизация параметров анализа материалов методами атомно-зондовой томографии с лазерным испарением атомов // Масс-спектрометрия. 2017. Т. 14. № 1. С. 33–39.
 33. Рогожкин С.В., Алеев А.А., Лукьянчук А.А., Шутов А.С. Программный комплекс по восстанов-лению, обработке и анализу томографических атомно-зондовых данных “КВАНТМ-3D” V1.0.0. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018661876, рег. 20.09.2018.
 34. Oono N.H., Ukai S., Tominaga K., Ebisawa N., Tomura K. Precipitation of various oxides in ODS ferritic steels // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. № 11. P. 8786–8799.
 35. Svoboda J., Horník V., Stratil L., Hadraba H., Mašek B., Khalaj O., Jirková H. Microstructure Evolution in ODS Alloys with a High-Volume Fraction of Nano Oxides // Metals. 2018. V. 8. № 12. P. 1079.
 36. Лишиц И.М., Слезов В.В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. С. 479–492.

ATOMIC PROBE TOMOGRAPHY STUDY OF THE EFFECT OF THERMAL AGING ON THE NANOSTRUCTURE OF OXIDE DISPERSION-STRENGTHENED STEELS

S. V. Rogozhkin^{1,2,*}, A. V. Klauz^{1,2}, A. A. Khalyavina^{1,2}, A. A. Bogachev^{1,2}, O. A. Raznitsyn^{1,2}, A. A. Nikitin^{1,2}, A. A. Lukyanchuk^{1,2}, A. S. Shutov^{1,2}, and A. G. Zaluzhnyi^{1,2}

¹*National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia*

²*National Research Nuclear University “MEPhI”, Moscow, 115409 Russia*

**e-mail: Sergey.Rogozhkin@itep.ru; SVRogozhkin@mephi.ru*

In the present work, the effect of thermal aging on the nanostructure of three oxide dispersion-strengthened steels with different alloying systems: Eurofer ODS, 10Cr ODS and KP-3 ODS was investigated by atom probe tomography. The investigated steels were aged at 650°C for 500 and 1000 h. Nanoscale clusters enriched in Y, O and Cr, as well as in V, Ti and Al depending on the alloying system of the steel were found in all states. Investigation of the changes in the nanostructure of steels after thermal aging for 500 h showed a significant increase in the number density of clusters in all steels, while after 1000 h aging their number density decreased in Eurofer ODS and 10Cr ODS, or remained at the same level in KP-3 ODS. At 500 h, the retention (10Cr ODS, KP-3 ODS) or increase (Eurofer ODS) of the average cluster size was also observed, while at 1000 h the average size was stable in Eurofer ODS and 10Cr ODS, or experienced a slight decrease in KP-3 ODS. Analysis of the nanostructure change showed first an increase in the number density of clusters (while maintaining or increasing the average size) in all steels during aging up to 500 h, corresponding to the nucleation stage of new clusters. After aging for 1000 h, a decrease in number density was found, corresponding to the maturation stage. These tendencies are also confirmed by analyzing the changes in the concentration of chemical elements in the matrix.

Keywords: clusters, atom probe tomography, oxide dispersion-strengthened steel, thermal aging